

51

Int. Cl. 2:

B 05 D 7/16

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 05 D 3/00

B 05 D 3/02

C 08 L 27/06

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 26 42 514 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 42 514

21

Aktenzeichen:

P 26 42 514.9

22

Anmeldetag:

22. 9. 76

43

Offenlegungstag:

23. 3. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

Bezeichnung:

Polyvinylchlorid-Plastisole mit verbessertem Eigenschaftsbild

61

Zusatz zu:

P 25 12 366.4

71

Anmelder:

Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen

72

Erfinder:

Burba, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 4711 Herbern; Volland, Hans-Günter, 4750 Unna; Esper, Norbert, 4619 Bergkamen

DE 26 42 514 A 1

Patentansprüche

1. Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung von Überzügen auf metallischen Werkstoffen durch Beschichten der Werkstoffe mit feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisaten, welche übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und Haftvermittler enthalten, und Einbrennen der Beschichtungen bei Temperaturen zwischen 120 bis 200°C gemäß Hauptpatent (Patentanmeldung P 25 12 366.4), wobei man als Haftvermittler

A) Schiffische Basen mit 0,1 bis 1,4 Azomethingruppen/100 g Verbindung und/oder

B) Enamine mit 0,1 bis 1,4 Enamingruppen/100 g Verbindung,

allein oder im Gemisch, in Mengen von 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyvinylchloridformulierung, verwendet, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich

C) 20 - 80 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gemisch von A, B, C, an Epoxidharzen mitverwendet.

2. Plastisole für die Herstellung von Überzügen auf metallischen Werkstoffen, enthaltend feinteiliges Polyvinylchlorid bzw. Polyvinylchloridcopolymerisate, übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und Haftvermittler, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittler die gemäß dem Anspruch 1 gekennzeichneten Formulierungen verwendet werden.

Polyvinylchlorid-Plastisole mit verbessertem Eigenschaftsbild
Zusatz zu Patent (Patentanmeldung P 25 12 366.4)

Die Verrottungsfestigkeit von Überzügen aus Polyvinylchlorid bzw. dessen Copolymerisaten gegen aggressive Medien ist hinlänglich bekannt und wird auf breiter Basis zum Korrosionsschutz vor allem metallischer Oberflächen genutzt. Solche Überzüge werden in erster Linie in Form weichmacherhaltiger Vinylchlorid-Polymerisate (Plastisole) durch Streichen, Walzen oder Spritzen auf die Oberfläche der zu schützenden Werkstoffe aufgebracht. In einer weitverbreiteten Form bestehen solche Überzugsmassen (Plastisole) aus einem verpastbaren Polyvinylchlorid, das sich im besonderen durch ein definiertes Quellvermögen im Weichmacher auszeichnet, aus einem Weichmacher oder Weichmachergemisch, Füllstoffen, Stabilisatoren sowie gegebenenfalls Farbpigmenten und Polyvinylchlorid-Verarbeitungshilfsstoffen.

Die Formulierung von weichmacherhaltigen Polyvinylchlorid-Überzugsmassen, deren Herstellung sowie Anwendungstechnik ist weitgehend in: Krekeler Wick, Kunststoff-Handbuch (1963) Band II, Teil 1, S. 396 ff., beschrieben. Danach bestehen die Plastisole im wesentlichen aus Polyvinylchlorid bzw. dessen Copolymerisaten und Weichmachern und geringen Mengen Extendern, wozu als Zusatzstoffe noch geringe Mengen Stabilisatoren, Pigmente und Füllstoffe kommen.

Es ist bekannt, daß ein wesentliches Kriterium für die Güte solchermaßen applizierter Schutzüberzüge deren Haftung am beschichteten Werkstoff ist. Dies trifft vor allem für Überzüge auf Metallteilen zu. Lockere Adhäsion der Schutzschicht erhöht die Gefahr des Eindringens aggressiver Medien. Im Falle der Beschichtung kann so

809812/0473

z.B. Wasser den Überzug leicht unterwandern und das Metall korrodieren. Dies wird um so eher möglich sein, je geringer die Haftung des Schutzfilms am Metall ist.

Es ist bekannt, zur Modifizierung von Polyvinylchlorid-Plastisolen Amine als Additive, insbesondere zur Haftverbesserung, zu verwenden. Aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Amine zeigen zwar häufiger eine Haftverbesserung, können jedoch beim Einbrennen zu starker Braunfärbung und Bläsigkeit der Beschichtung führen.

Es ist weiterhin bekannt, PVC-Plastisolen Epoxidverbindungen und Härter für Epoxidverbindungen zuzusetzen. Es kann dadurch zwar eine Verbesserung der Haftung erzielt werden, es wird aber andererseits die Lagerstabilität verschlechtert, so daß eine rasche Verarbeitung erforderlich wird.

Es bestand somit der Bedarf an Plastisolen mit einem verbesserten Eigenschaftsbild und einem mit diesen Plastisolen arbeitenden Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf metallischen Werkstoffen.

Gegenstand des Hauptpatentes (Patentanmeldung P 25 12 366.4) ist ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf metallischen Werkstoffen durch Beschichten der Werkstoffe mit feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisaten, welche übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und Haftvermittler enthalten, und Einbrennen der Beschichtungen bei Temperaturen zwischen 120 bis 200°C, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Haftvermittler

- A) Schiffsche Basen mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, Azomethingruppen/100 g Verbindung und/oder

809812/0473

B) Enamine mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, Enamin-
gruppen/100 g Verbindung

allein oder im Gemisch, in Mengen von 0,1 bis 4,0, vorzugsweise 0,3
bis 2,0, Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyvinylchloridformulie-
rung, verwendet.

Ein weiterer Gegenstand des Hauptpatentes sind Plastisole, enthaltend
feinteiliges Polyvinylchlorid bzw. Polyvinylchloridcopolymerisate,
übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und Haftvermittler, die
dadurch gekennzeichnet sind, daß als Haftvermittler

A) Schiffsche Basen mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0,
Azomethingruppen/100 g Verbindung und/oder

B) Enamine mit 0,1 bis 1,4, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Enamingruppen/
100 g Verbindung

allein oder im Gemisch, in Mengen von 0,1 bis 4,0, vorzugsweise 0,3
bis 2,0, Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyvinylchloridformulie-
rung, verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die weitere Ausbildung des
Verfahrens gemäß Anspruch 1 des Hauptpatentes (Patentanmel-
dung P 25 12 366.4), welches dadurch gekennzeichnet ist, daß zusätz-
lich zu den unter A) und B) genannten Komponenten, C) 20 - 80 Gew.-%,
bezogen auf das Gemisch von A) B) C) an Epoxidharzen verwendet werden.

Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Plastisole sind darin
zu sehen, daß sie bereits bei relativ niedrigen Temperaturen, nämlich

zwischen 120 und 160°C, eingebrannt werden können und zu Überzügen auf metallischen Werkstoffen, z.B. Karosserieblechen, führen, die nicht zu störenden Farbänderungen und nicht zu Strukturmängeln des Überzugs und Blasenbildung führen. Es wurde gefunden, daß durch die erfindungsgemäße zusätzliche Mitverwendung von Epoxidharzen eine teilweise sprunghafte Verbesserung der Hafteigenschaften, auch an sonst problematischen Substraten, erzielt werden konnte.

Die wesentlich verbesserten Zugscherfestigkeiten der erfindungsgemäßen Plastisole, die an den verschiedensten, auch schwierig zu verklebenden Werkstoffen erzielt werden konnten, ermöglichen deren Einsatz in der Automobilindustrie mit Erfolg auch zum Verkleben von Dünnschichtkonstruktionen wie z.B. Türen, Motor- und Kofferraumhauben, Schiebedächer, Dachversteifungen.

Die optimalen Mengen der Komponenten A) und/oder B) werden vorteilhafterweise empirisch ermittelt, gegebenenfalls unter Berücksichtigung des Gehaltes an Azomethin- bzw. Enamingruppen.

Die Komponenten A) und B) sind so auszuwählen, daß sie keine aktiven Wasserstoffatome enthalten. Sie können neben den für Schiffsche Basen und Enamine typischen Bindungen bevorzugt noch folgende Gruppierungen aufweisen

- a) tertiäre Amingruppen (siehe Herstellung A)
- b) Harnstoff-, Urethangruppen (siehe Herstellung B)
- c) Amidgruppen (siehe Herstellung C).

Die Herstellung der an sich bekannten, erfindungsgemäß mitzuverwendenden Schiffschen Basen und Enamine erfolgt nach den üblichen Verfahren, wie sie z.B. Norton et al., Journal of Organic Chemistry, Vo. 19 II (1954) S. 1054 - 1065 und C. Mannich und H. Davidson, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936) S. 2106 ff., S.K. Malhotra in A. G. Cook "Enamines" S. 1 - 100 (56 - 65), M. Dekker, New York, London 1969, beschrieben haben, aus Aminen und Ketonen bzw. Aldehyden.

Die so hergestellten erfindungsgemäß mitzuverwendenden Schiffschen Basen und Enamine können allein oder im Gemisch zugesetzt werden. Weiterhin beschränkt sich ihr Einsatz nicht allein auf die monomere Form. Es können präpolymere Verbindungen, wie sie z.B. in den Addukten aus Isocyanaten bzw. präpolymeren Isocyanaten mit den obengenannten Verbindungen, welche noch Hydroxyl- bzw. Aminogruppen enthalten, verwendet werden.

Als Amine zur Herstellung von Schiffschen Basen und Enaminen kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Mono- und/oder Polyamine in Betracht, z.B. Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Cyclohexylamin, Hexamethyldiamin, 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexamethyldiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan, Diaminobutan-1,4, Nonamethyldiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, Diaminocyclohexan, Bis-(1,4-aminomethyl)-cyclohexan, 2-Aminomethyl-cyclopentylamin,

2642514

SCHERING AG

- 6 -

2

2,2-Bis-(4-amino-cyclohexyl)propan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylamin sowie deren N-Alkylderivate mit Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. N,N'-Diisobutyl-2,2,4(4,4,2)trimethylhexamethylen-diamin bzw. N,N'-Diisobutyl-hexamethylen-diamin, 4,4'-Dipiperidylpropan, N-β-aminoäthyl-piperazin, N-β-hydroxyäthyl-piperazin, Additionsprodukte aus Diisocyanaten wie z.B. Isocyanato-methyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat oder dessen isocyanat-haltigen Voraddukten und einer Schiffschen Base aus Aminen, wie Diäthylentriamin, 4,4'-Dipiperazinypropan, Tricyclodecandiamin, Benzylamin, Xylylendiamin, Anilin, Toluidin, Phenylendiamin, Toluylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylpropan-2,2, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenyl-methan.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß mitzuverwendenden Schiffschen Basen und Enamine kommen auch freie Aminogruppen tragende Kondensationsprodukte von Polycarbonsäuren mit einem Überschuß an mehrwertigen Aminen, die in der Technik als Polyaminoamide bezeichnet werden, in Betracht. Bevorzugte Polyaminoamide basieren auf dimerisierten höheren ungesättigten Fettsäuren und Polyalkylenpolyaminen, wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Dipropylentriamin usw. Die Polyaminoamide auf Basis der dimerisierten Fettsäuren bzw. Polyaminoimidazoline, die aus diesen durch Abspaltung eines weiteren Mols Wasser entstehen, sind in der Technik als Härtungsmittel für Epoxidharze bekannt (z.B. DT-PS 972 757 und DT-PS 1 420 472).

Als gebräuchliche Ketone seien Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Diisobutylketon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, Methylphenylketon und als mögliche Aldehyde Acetaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd usw. genannt.

809812/0473

- 7 -

Als erfindungsgemäß mitzuverwendende Epoxidharze kommen allgemein flüssige und feste Polyglycidyläther und -ester, allein oder als Mischung, mit im Durchschnitt mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül in Betracht, die sich von mehrwertigen Phenolen, insbesondere Bisphenolen wie z.B. Diphenylolpropan (Bisphenol A), Diphenylolmethan (Bisphenol F) und Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten (Novolaken) sowie von aromatischen Di- und Polycarbonsäuren wie z.B. den Phthalsäuren ableiten.

Epoxidharze auf Basis aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole und Carbonsäuren sind wegen ihrer verminderten Haftungseigenschaften weniger geeignet. Sie können daher, da sie in der Plastisolformulierung bei Ausschluß von Feuchtigkeit eine bessere Lagerstabilität als die aromatischen Epoxidharze zeigen, zur Erzielung bestimmter gewünschter Forderungen mit den aromatischen Epoxidharzen als Mischung angewandt werden.

Bei Verwendung von festen Epoxidharzen soll der Schmelzpunkt soweit unterhalb der jeweiligen Einbrenntemperatur liegen, daß eine glatte Verarbeitung gewährleistet ist.

Herstellung der Azomethine bzw. Enamine

- (A) Schiffsche Base aus Tris-(3-aminopropyl)-amin und Methyl-isobutylketon:

188 g Tris-(3-aminopropyl)-amin, Aminzahl 1190, werden mit 600 g Methyl-isobutylketon unter Verwendung eines Wasserabscheiders zum Sieden erhitzt. Man läßt solange unter Rückfluß sieden, wobei Abtrennung des Reaktionswassers erfolgt, bis kein Wasser mehr gebildet wird. Das Überschüssige Keton wird nach beendeter Reaktion abdestilliert.

- (B) Herstellung einer Urethan- und Harnstoffgruppen-haltigen Schiff-schen Base:

Zu 86,4 g einer Schiffschen Base aus Diäthylen-triamin und Methylisobutylketon, Aminzahl 585 - hergestellt wie in Haftvermittler A - tropft man bei 30 bis 35°C innerhalb von 5 Stunden 138,5 g einer ca. 58%igen Lösung eines Additionsproduktes aus 3 Mol Isophoron-diisocyanat und 1 Mol Trimethylolpropan in Äthylglycolacetat mit einem NCO-Gehalt von 9,1 %.

Es ist zweckmäßig, vor der Verarbeitung 60 Teile des obigen Produktes mit 40 Teilen Methylisobutylketon zu vermischen.

- (C) 950 g eines Polyaminoamids, Aminzahl 354, aus dimerisierter Tallölfettsäure mit 96 % Dimergehalt und Tris-(3-aminopropyl)-amin im Molverhältnis 1 : 2 werden mit 800 g Methyl-isobutylketon - gleichzeitig Schleppmittel - unter Verwendung eines Wasserabscheiders unter Rückfluß erhitzt. Das hierbei gebildete Wasser wird abgetrennt.

- (D) Aus Diäthylentriamin und Methylisobutylketon (im Überschuß) wird nach bekanntem Verfahren das entsprechende Di-Ketimin hergestellt. Nach vollständiger Entfernung des Wassers und des überschüssigen Ketons - zuletzt im Vakuum - erhält man ein Produkt mit einer Aminzahl von 615 (Theorie 630).

110 g des so hergestellten Ketimins werden vorgelegt und auf 120°C erhitzt. Dann tropft man unter kräftigem Rühren 44,4 g Isophorondiisocyanat bei dieser Temperatur zu. Man erhält ein viskoses Produkt mit folgenden Kennzahlen:

Rest-N=C=O: ca. 1 %

Aminzahl: ca. 295.

Für die praktische Anwendung empfiehlt es sich, das Umsetzungsprodukt mit Xylol auf eine 75%ige Lösung zu verdünnen. Auch Äthylglykolacetat kommt als Lösungsmittel in Frage.

- (E) In einem 15 l VA-Gefäß wird aus 2180 g Adipinsäure und 4380 g Triäthylentetramin (Molverh. 1 : 2) das entsprechende Aminoamid hergestellt. Nach Entfernung des restlichen Kondensationswassers im Wasserstrahlvakuum kühlt man das Reaktionsprodukt auf ca. 50°C und gibt unter Rühren 3760 g Methylisobutylketon dazu. Durch Abdestillieren des Kondensationswassers und Abziehen des überschüssigen Methylisobutylketons - zuletzt im Wasserstrahlvakuum - erhält man 7225 g eines viskosen Produktes mit einer Aminzahl von ca. 495.

Beispiele

Zu 50 Gewichtsteilen der vorgelegten Schiffischen Base Typ D werden unter Feuchtigkeitsausschluß und intensivem Rühren 50 Gewichtsteile Bisphenol A - Diglycidyläther (Ep-Wert 0,53) gegeben. (gegebenenfalls kann noch eine Viskositätseinstellung mit einem entsprechenden PVC-Weichmacher vorgenommen werden).

Zu einem Plastisol, bestehend aus:

45 Gewichtsteilen eines verpastbaren, Emulgator enthaltenden Polyvinylchlorids mit K-Wert 70,

55 Gewichtsteilen Phthalsäure-di-2-äthylhexylester,

100 Gewichtsteilen eines Füllstoffgemisches aus 50 % Kreide und 50 % Bariumsulfat,

1,5 Gewichtsteilen Di-iso-butyl-zinn-di-isooctyl-thioglycolsäure-ester

werden 2 Gew.-% des oben angegebenen Haftvermittlers, bezogen auf Plastisol, zugesetzt.

Die Zugscherfestigkeit wurde in Anlehnung an DIN 53283 wie folgt ermittelt:

Mittels Distanzstück wurde eine Plastisolschicht von 2 mm Stärke vorgegeben und bei 160°C (30 Minuten) 15 mm Überlappend verklebt. Maße der Bleche 2,5 cm x 10,5 cm x 0,15 cm.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Zugscherfestigkeiten in kp/cm^2

Substrat	Beispiel gemäß: Hauptanmeldung (Patentanmeld. P. 25 12 366 A) I	Erfindungsgemäße Beispiele			
		II	IIa	IIb	IIc
Bonderblech	8,5	26,7	23,9	21,5	22,3
Stahlblech mit einer dem Elektro-Coating- Verfahren analogen Tauchlackierung	22,5	34,2	-	-	-
Stahlblech	20,6	25,6	-	-	-

I 2%iger Zusatz (bezogen auf Plastisol) des Umsetzungsproduktes aus der Schiffischen Base aus Diäthylentriamin und Methylisobutylketon mit Isophorondiisocyanat (Beispiel D)

II 2%iger (bezogen auf Plastisol) Haftvermittlerzusatz bestehend aus 1 % I u. 1 %

IIa "	"	"	"	1,6% I u. 0,4%	Bisphenol-A-Di-glycidyläther (Ep-Wert 0,53)
IIb "	"	"	"	0,4% I u. 1,6%	
IIc 4%iger	"	"	"	2 % I u. 2 %	

809812/0473